

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOMETANO A PARTIR DE LEMNAS: EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO

Bruna Scandolara Magnus

Orientador: Dr. Wanderli Rogério Moreira Leite

2015/2



Bruna Scandolaro Magnus

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE
BIOMETANO A PARTIR DE LEMNAS: EFEITO DO PRÉ-
TRATAMENTO**

Trabalho apresentado à Universidade
Federal de Santa Catarina para
Conclusão do Curso de Graduação em
Engenharia Sanitária e Ambiental.
Orientador: Dr. Wanderli Rogério
Moreira Leite.

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Magnus, Bruna Scandolara
Avaliação do potencial de produção de biometano a partir
de lemnas: efeito do pré-tratamento / Bruna Scandolara
Magnus ; orientador, Wanderli Rogério Moreira Leite -
Florianópolis, SC, 2015.
67 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico.
Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Inclui referências

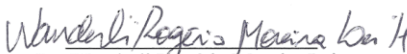
1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2. Lemnas. 3.
Digestão anaeróbia. 4. Pré-tratamento. 5. Biometano. I.
Leite, Wanderli Rogério Moreira. II. Universidade Federal
de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Sanitária e
Ambiental. III. Título.

Bruna Scandolara Magnus

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE
BIOMETANO A PARTIR DE LEMNAS: EFEITO DO PRÉ-
TRATAMENTO**


Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos
requisitos para Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia
Sanitária e Ambiental – TCC II.

Florianópolis, 03 de dezembro de 2015.

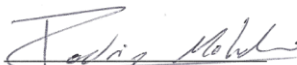


Dr. Wanderli Rógerio Moreira Leite
Orientador

Banca Examinadora:



Prof.ª Dr.ª Rejane Helena Ribeiro da Costa
Membro da banca



Dr. Rodrigo de Almeida Mohedano
Membro da banca

Este trabalho é dedicado aos meus pais, José Paulo e Antônia (*in memoriam*), minha segunda mãe, Édna e aos meus queridos avós, Geny e Luiz.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que estiveram presentes nesta etapa da minha vida e contribuíram, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho. Em especial:

À Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental e Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos pela oportunidade e infraestrutura disponibilizadas para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador Wanderli Leite, por estar sempre disposto a ajudar, pelos valiosos ensinamentos, pelas palavras de motivação, pelos momentos de paciência e, principalmente pela oportunidade de realização deste trabalho.

Aos professores Paulo Belli Filho e Rejane Helena Ribeiro da Costa, e pesquisadores Wanderli Leite, Lorena Bittencourt e Cláudia Lavina, pelos ensinamentos e apoio ao longo da minha graduação e pela oportunidade de participar do grupo de pesquisa do LABEFLU, onde adquirir conhecimentos que levarei para toda a vida!

À família LABEFLU, amigos do LIMA, REMA e aos amigos que conquistei ao longo desta caminhada: Dona Eliani Vieira, Vitor Weiss, Mariana Ecco, Eric Maffazzioli, Jorge Tavares, Marina Lorenzo, Lorena Bittencourt, Cláudia Lavina, Jamile Wagner, Mayara Santos, Henrique Jr., Sara Pires, Jéssica Xavier, Alessandra Santos, Ana Beims, Katiane Leal, Diogo da Silva, Karina Joussef, José Boing, Leonardo Ruschel, Matheus Massaut, Sara Carneiro, Ana Horstmann, Franciane Geanesini e Bruna Vargas pela amizade, risadas, cafézinhos, e bons momentos de convivência durante a minha graduação.

Aos colegas Gustavo Tonon e Rodrigo Mohedano pela oportunidade de realizar este trabalho de conclusão de curso juntamente a pesquisa desenvolvida no laboratório.

Aos colegas de turma 09.2 pela amizade nesta caminhada, principalmente as minhas amigas “venenosas” Jaqueline Fernandes, Laura Assunção, Maria Gabriela Knapp, Patrícia Nogueira, Priscila Vanzella, Priscilla Kern e Saman Belizário por deixarem esta caminhada mais leve e divertida! Impossível mensurar a importância que vocês tiveram, e continuarão tendo em minha vida independente da distância entre nós.

Às minhas amigas, Luiza e Paula, por terem proporcionado momentos de descontração e lazer em mais um etapa da minha vida, e por sempre compartilharem bons e maus momentos junto a mim.

À Natália Rosa, Milena Brito e Victor Ybarzo, pela amizade valiosa que construímos ao longo da graduação, e por sempre terem uma palavra ou um ensinamento bom para compartilhar.

Ao meu namorado, Wanderli Leite, pelos lindos momentos que construímos juntos, e também por todo companheirismo, amor, dedicação, e paciência nestes tempos de pouco tempo. Muito obrigada pelo indescritível apoio nas diferentes fases da minha graduação. Seu incentivo foi essencial na conclusão desta etapa da minha vida.

À minha família Scandolara, Magnus e Schefer pelos momentos de alegria que estão guardados na memória, e que fazem a saudade diminuir nos momentos difíceis e que não estamos juntos.

Às minhas irmãs, Débora e Laura, pelo amor, carinho, paciência e cumplicidade ao longo da vida e da graduação. Obrigada por todo o incentivo e apoio incondicional para a finalização desta etapa da minha vida.

Aos meus pais, José Paulo e Antônia (*in memoriam*), minha segunda mãe, Édna e aos meus avós, Geny e Luiz, que são os grandes responsáveis pelas minhas conquistas e pela formação do meu caráter. Agradeço por terem me dado à vida, pelo amor incondicional, e por não terem medido esforços para oferecer todo o suporte necessário para realizar este trabalho. A eles este Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Sanitária e Ambiental é dedicado com muito amor e gratidão.

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação.”
(Simone de Beauvoir)

RESUMO

O uso de macrófitas aquáticas no tratamento de efluentes vem crescendo em diversos países, no entanto, as experiências brasileiras ainda são escassas. Estas plantas apresentam predisposição para a remoção de nutrientes presentes no esgoto sanitário e alta taxa de crescimento, o que gera por consequência biomassa excedente passível de valorização energética. Neste sentido, este estudo avaliou o potencial de geração de biometano (BMP) da biomassa de lemnas (*Landoltia punctata*) em excesso produzida em um sistema de tratamento de esgoto sanitário, verificando ainda o efeito do processo de pré-tratamento térmico, alcalino e fermentativo sobre a produtividade deste gás. Desta forma, realizou-se um experimento em batelada, em escala laboratorial para avaliar o BMP, utilizando-se como substrato a biomassa de lemnas em excesso no tratamento de esgoto sanitário de um sistema piloto de lagoas de lemnas. Para o ensaio BMP os substratos pré-tratados foram incubados em reatores de 500 mL (400 mL de volume útil) juntamente com inóculo, em um banho termostático a 35°C. Os reatores operaram com tempo de detenção hidráulica de 25 dias e com agitação controlada. Observou-se que a maior produção específica de biogás (SGP), e produção específica de metano (SMP) foram obtidas a partir do substrato que passou por processo de pré-tratamento fermentativo (0,39 Nm³biogás/kgSV_{ADICIONADO} e 0,23 Nm³CH₄/kgSV_{ADICIONADO}, respectivamente). Tal resultado, relacionado com a constante de hidrólise (K_h) obtida para este pré-tratamento, 0,137 dia⁻¹, o que representa um período de biodegradação completa de 8 dias, atestou que o pré-tratamento fermentativo foi o processo que apresentou maior desempenho na produção de biometano. A digestão anaeróbia de lemna sem pré-tratamento foi o processo que apresentou menor SGP e SMP (0,25 Nm³/kgSV_{ADICIONADO} e 0,15 Nm³CH₄/kgSV_{ADICIONADO}, respectivamente) e K_h (0,027 dia⁻¹, o que corresponde um período de 27 dias para se obter a biodegradação completa). O estudo mostrou-se de grande importância para avaliar o potencial de geração de biometano a partir da biomassa de lemna residual do tratamento de esgoto sanitário, representado uma alternativa sustentável que integra o tratamento de água residuárias e gerenciamento dos subprodutos originado neste processo.

Palavras-chave: lemnas, digestão anaeróbia, pré-tratamento, biometano.

ABSTRACT

Aquatic plants have been used to improve wastewater treatment in several countries, despite there are few practical studies ongoing in Brazil. These plants present a high capacity to remove dissolved nutrients from water and also are characterized by a high specific growth rate, producing waste biomass as byproduct. In this way, this study aimed determine the biomethane potential (BMP) of waste duckweed (*Landoltia punctata*) removed as byproduct from wastewater treatment systems, and also verify the influence of thermal, alkaline and fermentative pretreatments on gas yields. A laboratory scale batch system was carried out using 500 mL glass reactors filled with a mixture of anaerobic inoculum and the pretreated substrates. Reactors were incubated in a thermostatic water bath under controlled temperature 35° C and continuous mixing along 25 days (hydraulic retention time). The greater specific biogas production (SGP) and specific methane production (SMP) were obtained from the substrate pretreated in the fermentative process (0.39 Nm³/kgVS_{fed} and 0.23 Nm³/kgVS_{fed} respectively). This outcome analyzed associated with the kinetics constant (K_h) calculated from this experiment, 0.137 day⁻¹, i.e. almost 8 days HRT, attested that the fermentative pretreatment approach presented the best biomethane production performance. The anaerobic digestion of unpretreated duckweed resulted in the lowest gas yield (0.25 Nm³biogas/kgVS_{fed} and 0.15 Nm³CH₄/kgVS_{fed}), while the calculated K_h was 0.027 day⁻¹, i.e., 27 days HRT to accomplish theoretically all substrate biodegradation. Therefore, findings highlighted the importance to assess the BMP of waste duckweed biomass coming from duckweed wastewater treatment ponds. Besides, this study promotes a sustainable alternative that integrates the treatment of residual water and the management of by-products originated in this process.

Keywords: duckweed, anaerobic digestion, pretreatment, biomethane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gêneros da subfamília Lemnoideae. A: Spirodela (barra: 10 mm); B: Landoltia (barra: 5 mm); C: Lemna (barra: 2 mm); D: Wolfia (barra: 1 mm); E1: Wolffia, fronde única (barra: 1 mm); E2: Wolffia, colônia de Wolffia (barra: 5 mm).	26
Figura 2 - Etapas da digestão anaeróbia e microrganismos envolvidos.	30
Figura 3 - Síntese de produtos da digestão anaeróbia com (a) e sem (b) microrganismos metanogênicos ativos.....	33
Figura 4 - Efeito do pré-tratamento em biomassa de origem lignocelulósica.....	34
Figura 5 - Sistema experimental usado para realizar o teste do potencial de produção de biometano da lemna.	38
Figura 6 - Produção de biogás da biomassa residual de lemna sem pré-tratamento e com pré-tratamento.....	53
Figura 7 - Produção de metano da biomassa residual de lemna sem pré-tratamento e com pré-tratamento.....	53
Figura 8 - Produção específica de biogás da biomassa de lemna sem pré-tratamento e com pré-tratamentos.	54
Figura 9 - Produção específica de metano da biomassa de lemna sem pré-tratamento e com pré-tratamentos.....	55
Figura 10 - Produção de biogás da biomassa residual de lemna no reator fermentativo	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do inóculo e do substrato utilizados.....	39
Tabela 2 - Configurações de operação dos reatores.	41
Tabela 3 - Caracterização dos reatores na partida do ensaio BMP (valores médios).	47
Tabela 4 - Caracterização dos reatores no fim do ensaio BMP.....	48
Tabela 5 - Balanço de massa de sólidos voláteis para cada reator.	49
Tabela 6 - Balanço de massa de demanda química de oxigênio para cada reator.	50
Tabela 7- Balanço de massa de nitrogênio total para cada reator.....	51
Tabela 8 - Balanço de massa de fósforo total para cada reator.	51
Tabela 9 - Produções específicas de biogás e metano e constante de hidrólise para biomassa residual de lemna sem pré-tratamento e com pré-tratamento.	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMPTS - Teste automático de potencial de metano (do inglês, *automatic methane potential teste system*)

AOV – Ácidos orgânicos voláteis

BMP – Potencial de geração de biometano (do inglês, *biochemical methane potential*)

COV – Carga orgânica volumétrica aplicada

DQO – Demanda química de oxigênio

GEE – Gases de efeito estufa

I/S – razão inóculo substrato

K_h – Constante de hidrólise

NT – Nitrogênio total

NTK – Nitrogênio total Kjeldahl

pH – potencial hidrogeniônico

P_{TOTAL} – Fósforo total

SGP – Produção específica de biogás (do inglês, *specific gas production*)

SMP – Produção específica de metano (do inglês, *specific methane production*)

ST – Sólidos totais

SV – Sólidos voláteis

TDH – Tempo de detenção hidráulico

UASB - Reator anaeróbio de manta de lodo (do inglês, *upflow anaerobic sludge blanket*)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
1.1 OBJETIVOS	24
1.1.1 Objetivo Geral	24
1.1.2 Objetivos Específicos	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 LEMNAS – <i>Landoltia punctata</i>	25
2.2 LEMNAS APLICADAS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS	27
2.3 APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DAS LEMNAS	28
2.3 DIGESTÃO ANAERÓBIA DE BIOMASSA RESIDUAL	29
2.3.1 Hidrólise	30
2.3.2 Acidogênese	31
2.3.3 Acetogênese	32
2.3.4 Metanogênese	32
2.4 PRE-TRATAMENTOS APLICADOS PARA ELEVAR A BIODEGRADABILIDADE DO SUBSTRATO	34
2.4.1 Pré-tratamento térmico	35
2.4.2 Pré-tratamento alcalino	35
2.4.3 Pré-tratamento fermentativo	36
3. METODOLOGIA	37
3.1 APRESENTAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL	37
3.2 INÓCULO E SUBSTRATO	38
3.3 PRÉ-TRATAMENTO APLICADOS AO SUBSTRATO	39
3.3.1 Pré-tratamento térmico	40
3.3.2 Pré-tratamento fermentativo	40
3.3.3 Pré-tratamento alcalino	40
3.4 MONTAGEM DO EXPERIMENTO	41
3.5 POTENCIAL DE GERAÇÃO DE METANO E BIOGÁS	42
3.6 BALANÇO DE MASSA	43
3.7 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE HIDRÓLISE (K_h)	44
4. RESULTADOS	47
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS REATORES	47
4.2 BALANÇO DE MASSA	49
4.3 POTENCIAL DE BIOMETANO (BMP)	52
5. CONCLUSÃO	57
6. REFERÊNCIAS	59
APÊNDICE 1	67

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o tratamento de esgoto sanitário tem sido realizado com base em tecnologias convencionais (lodos ativados, lagoas de estabilização, reatores UASB) otimizadas para aumentar as eficiências de degradação da matéria orgânica, assim como a remoção de nutrientes. Neste contexto, as lagoas de estabilização com macrófitas aquáticas, especificamente aquelas da subfamília Lemnoideae, apresentam-se como alternativa que reúne além das vantagens supracitadas, a possibilidade de se aproveitar a biomassa excedente produzida nos sistemas de tratamento, para a geração de subprodutos de alto valor econômico (PITTMAN; DEAN; OSUNDEKO, 2011). Esta prática fomenta a gestão do resíduo produzido nas lagoas de estabilização visto que as lemnas apresentam alta taxa de crescimento, podendo dobrar sua biomassa em um intervalo de até 96h.

As lemnáceas podem apresentar um alto valor proteico (até 45% do seu peso seco), e associado à alta taxa de crescimento destas plantas, vários estudos demonstraram que as lemnas possuem alto potencial de uso como ração na alimentação de animais (MOHEDAO et al., 2012). Além disso, pesquisadores têm demonstrado que a biomassa de lemnas em excesso no tratamento de esgoto sanitário é uma alternativa promissora de fonte de matéria prima para produzir biocombustíveis como hidrogênio, etanol e metano (CHENG; STOMP, 2009; KESAANO, 2011; GE et al., 2012; XU; DESHUSSES, 2015). Desta forma, a tecnologia anaeróbia associada a processos de pré-tratamentos representa uma técnica favorável para explorar o potencial energético de biomassa residual de lemnas. Ainda que estas macrófitas aquáticas apresentem baixo teor de celulose e lignina, recentes pesquisas têm demonstrado que o uso de pré-tratamento à substratos de origem lignocelulósico previamente a digestão anaeróbia, tem proporcionado maior biodegradabilidade, bem como a produção de biogás (PARK; KIM, 2012; CHEN et al., 2012 LIU; WANG; COSTA, 2014; LIU, 2014).

Segundo Topal (2015), a demanda de energia tem aumentado devido o crescimento da população mundial e como consequência tem acarretado em maior exploração de reservas de combustíveis fósseis. Os efeitos da utilização de combustíveis fósseis, como as alterações climáticas e escassez de fontes de energia tem chamado atenção da sociedade em conferências sobre o aquecimento global e mudanças climáticas desde a década de 60 tais como: Reunião do Clube de Roma, 1968; Conferência de Estocolmo 1972, IPCC, 1990; Rio 92, 1992;

Protocolo de Kioto, 1997; Rio +10, 2002; Rio +2012. Desde a publicação do protocolo de Kioto que propõe um tratado internacional para controle da emissão dos gases de efeito estufa, a energia renovável tem desempenhado um papel crucial no âmbito do desenvolvimento sustentável (CHEN; CHEN, 2011; WU et al., 2014).

A aplicação de tecnologias que integram o tratamento de águas residuárias e o gerenciamento dos subprodutos gerados neste processo é bastante difundida pela comunidade científica. O departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) vem desenvolvendo pesquisas quanto à utilização de lagoas de lemnas para o tratamento de efluentes (MOHEDANO, 2010, BACH, 2013; VIEIRA, 2013; BARÃO 2014; BRUGNAGO, 2014), e valorização da biomassa residual destas lagoas para produção de etanol (COSTA, 2014).

Neste sentido, a presente pesquisa avaliou o potencial de geração de biometano através do processo anaeróbico e sob efeito do pré-tratamento, da biomassa de lemnas em excesso no tratamento de esgoto sanitário.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Determinar o potencial de geração de biometano da biomassa de lemnas da espécie *Landoltia punctata* produzidas durante o tratamento de efluentes.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a produção específica de biogás da biomassa de lemnas produzidas em sistemas de tratamento de efluentes;
- Determinar a constante de hidrólise referida ao tratamento anaeróbico de lemnas;
- Avaliar a influência dos pré-tratamentos alcalino, térmico e fermentativo aplicados às lemnas na produção de biometano.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LEMNAS – *Landoltia punctata*

As lemnas integram um grupo de monocotiledôneas aquáticas que flutuam na superfície de corpos de água doce, como lagos, lagoas e também corpos de água salobra (XU et al., 2015). As lemnáceas são representadas pelas menores angiospermas conhecidas, pertencentes à subfamília Lemnoideae (Família Araceae) (APGIII, 2009). Sua forma de reprodução mais frequente é do tipo assexuada e possui um componente simplificado chamado de fronde oriundo da fusão das folhas e caule em uma única estrutura. As flores das lemnáceas apresentam estrutura simples e tamanho pequeno tornando a taxonomia deste grupo difícil e divergente (SKILLICORN; SPIRA; JOURNEY, 1993; POTT; CERVI, 1999).

Estas macrófitas aquáticas são conhecidas popularmente como lentilha d'água, marrequinha, duckweed (erva de pato) ou lemnas. No entanto, a taxonomia deste grupo de macrófitas compreende cerca de 40 espécies pertencentes a cinco gêneros: *Lemna*, *Landoltia*, *Spirodella*, *Wolffia*, e *Wolffiella* (Figura 1) (APGIII, 2009; APPENROTH; BORISJUK; LAM, 2013; YIN et al., 2015). No presente trabalho a espécie utilizada foi a *Landoltia punctata*, pertencente à subfamília Lemnoideae. A classificação taxonômica desta espécie, segundo Les e Crawford (1999), pode ser observada seguir:

Reino: Plantae

Divisão: Angiospermae

Classe: Monocotyledoneae

Ordem: Arales

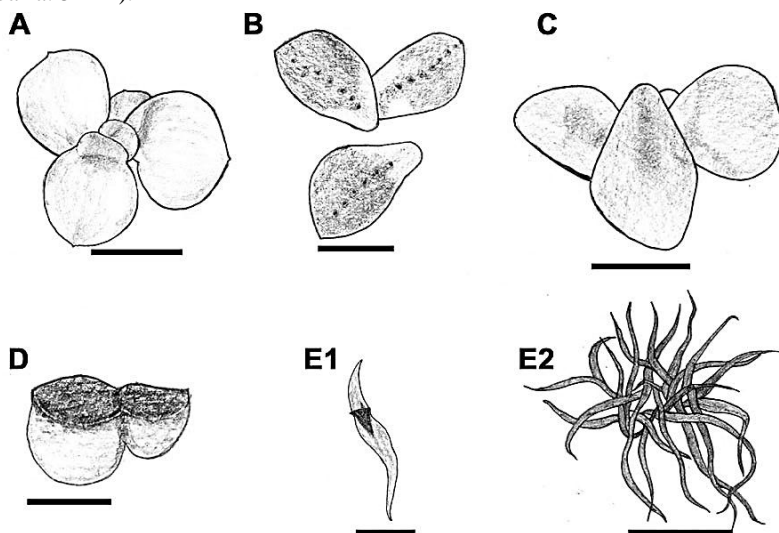
Família: Araceae

Sub-família: Lemnoideae

Gênero: *Landoltia*

Espécie: *Landoltia punctata*

Figura 1 - Gêneros da subfamília Lemnoideae. A: Spirodela (barra: 10 mm); B: Landoltia (barra: 5 mm); C: Lemna (barra: 2 mm); D: Wolfia (barra: 1 mm); E1: Wolffia, fronde única (barra: 1 mm); E2: Wolffia, colônia de Wolffia (barra: 5 mm).



Fonte: Desenhado por Dr. K. Sowjanya Sree, Amity University Delhi.

Entre as angiospermas, as lemnas apresentam a maior velocidade de crescimento visto que elas podem dobrar a sua biomassa em um intervalo de 48 a 96h, dependendo da espécie (XU et al., 2011; GE et al., 2012; ZHAO et al., 2013). As lemnáceas também possuem potencial capacidade de absorver nutrientes como, nitrogênio e fósforo, metais tóxicos, e entre outros poluentes de águas residuárias, bem como apresentam significativa tolerância em permanecer em ambientes com altas concentrações de nutrientes (XU; DESHUSSES, 2015).

Consequentemente, estes vegetais apresentam tolerância e adaptação a ambientes eutrofizados, capacidade de remover nutrientes e assim gerar uma biomassa de alto valor nutricional. Diversos estudos apontam a viabilidade do uso de lemnas no tratamento de águas residuárias além do posterior aproveitamento da biomassa residual para a produção de biocombustíveis (MOHEDANO et al., 2012; GE et al., 2012; BRUGNAGO, 2014; ZHAO et al, 2014;).

2.2 LEMNAS APLICADAS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

As lemnas têm sido utilizadas em lagoas de tratamento de efluentes devido a sua predisposição de remover nutrientes como nitrogênio, fósforo, assim como possibilitar a redução da concentração de matéria orgânica no efluente principalmente através de microrganismos presentes no biofilme aderido as suas raízes (IQBAL, 1999). Os principais mecanismos de remoção de nitrogênio ocorrem por absorção pelas plantas, desnitrificação, volatilização da amônia, absorção microbiana e sedimentação (BEJARANO, 2005). A remoção de fósforo normalmente ocorre através da absorção pelas plantas, a adsorção por partículas de argila e matéria orgânica, precipitação química com Ca_2^+ , Fe_3^+ , Al_3^+ , e captação microbiana (IQBAL, 1999).

Em um estudo de duas lagoas de lemnas (*Landoltia punctata*) em escala real para polimento e valorização de efluente provenientes da suinocultura, Mohedano et al. (2012), obtiveram um significativo progresso na qualidade do efluente, com uma eficiência de remoção de aproximadamente 98% do nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e 95% do fósforo total (P_{TOTAL}). Os autores concluíram que as lagoas de lemnas apresentaram um grande potencial para valorização dos resíduos oriundos da suinocultura, e apresentaram taxas de remoção de NTK de 4,4 g/m²-dia. A biomassa produzida durante o tratamento possuía um alto teor de proteína (aproximadamente 40%) e uma taxa de crescimento por área de 183 g/m²-dia (peso fresco), além da capacidade de gerar aproximadamente 70 ton/ha·ano de biomassa excedente.

Zhao e colaboradores (2014) compararam o uso da aplicabilidade de lemnas (*Lemna japonica* 0234) e aguapé (*Eichhornia crassipes*) em dois sistemas de tratamento de águas residuárias em escala piloto. Os autores evidenciaram que as duas espécies obtiveram a mesma taxa de recuperação do nitrogênio total (NT) de (0,4 g/ m²-d), e uma taxa de recuperação de P_{TOTAL} ligeiramente maior para *Eichhornia crassipes* em relação à *Lemna japonica* 0234 (0,109 e 0,090 g/m²-d, respectivamente). Porém, os autores reportaram que o sistema de tratamento utilizando lemna apresentou maior eficiência de recuperação de nitrogênio (60%), devido à maior presença de bactérias fixadoras de nitrogênio na rizosfera das lemnáceas, do que o sistema de tratamento utilizando aguapé (47%), devido a maior presença de bactérias nitrificantes (convertem NH_4^+ - N em N_2) na rizosfera destes vegetais. Os autores concluíram que as macrófitas aquáticas da espécie *Lemna japonica*,

apresentam mais vantagens no que diz respeito da utilização de recursos, devido ao seu maior teor de proteína bruta, aminoácidos, amido e fósforo, bem como menor teor de fibra.

Observa-se que as lemnas utilizadas para o tratamento de águas residuárias possuem alta capacidade de remoção e recuperação de nutrientes seja através da retirada regularmente da biomassa, assim como através dos processos de absorção, nitrificação e desnitrificação realizado pelas lemnáceas e microrganismos presentes na rizosfera (AL NOZAILY, 2000; BEJARANO, 2005; KESAANO, 2011). Além disso, estas macrófitas possuem um tempo de crescimento rápido, produzindo quantidade de biomassa excedente rica em nutrientes que demanda gerenciamento adequado (KESAANO, 2011; CHEN et al., 2012).

Uma das alternativas de gerenciamento para lemnas em excesso no tratamento de águas residuárias é seu uso como ração de animais, dado o seu alto teor proteico (até 45% do seu peso seco). A proteína presente na composição das lemnas, por sua vez, é abundante em aminoácidos essenciais, como a lisina e a metionina, comparando-as com fontes de proteínas animal e a soja (SKILLICORN; SPIRA; JOURNEY, 1993). No entanto, recentemente, as lemnas tem atraído atenção como um material promissor para produção de biocombustíveis, tais como etanol, metano e hidrogênio, como alternativa ao uso de combustíveis fósseis (CHENG; STOMP, 2009; KESAANO, 2011; GE et al., 2012; XU; DESHUSSES, 2015).

2.3 APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DAS LEMNAS

O consumo de energia tem se intensificado com o crescimento populacional e os processos de industrialização desde 1900. Atualmente, combustíveis fósseis como petróleo, carvão mineral e gás natural, são as fontes de energias prevaletentes (CUI; CHENG, 2015). No entanto, além dos problemas ambientais causados pelo consumo destes combustíveis fósseis, como a liberação de gases de efeito estufa, estes recursos são limitados e serão necessariamente esgotados (YIN et al., 2015). Neste contexto, a exploração de fontes alternativas de energias aos combustíveis fósseis tornou-se uma necessidade cada vez mais urgente. Assim, o interesse pelo estudo do aproveitamento energético de biomassa excedente gerada por plantas aquáticas, microalgas, no tratamento de águas residuárias tem se tornado uma alternativa atual e promissora para a geração de biocombustíveis (AHLUWALIA; GOYAL, 2007; PITTMAN et al., 2011; ZHAO et al., 2014).

As lemnas podem alcançar altos teores de amido, 3% a 75% em peso seco variando de acordo com a espécie e o meio em que são cultivadas (REID; BIELESKI, 1970; CHENG; STOMP, 2009). O amido é o principal carboidrato produzido pelas macrófitas aquáticas sintetizado a partir da fotossíntese, o qual pode ser transformado em açúcares fermentescíveis disponíveis para a fermentação alcoólica (COSTA 2014). Desta maneira, o alto conteúdo de amido presente na composição das lemnas sugere que uma das alternativas para valorização destas macrófitas é o seu uso como matéria prima para produção industrial de etanol (CHENG; STOMP, 2009).

Jiang et al. (2014) realizaram uma pesquisa para explorar o potencial de produção de biogás de plantas aquáticas excedente do tratamento de águas residuárias, através de sistemas wetlands. Kesaano (2011) avaliou através da digestão anaeróbia, o potencial da produção de metano da biomassa de lemnas em excesso no tratamento de água residuárias. O autor relatou produções de metano de 0,39 Nm³ e 0,36 Nm³ para cada quilograma de biomassa fresca e seca, respectivamente, submetidas ao processo biológico. O autor conclui que as lemnas podem ser uma fonte potencial de matéria-prima em processo de digestão anaeróbia, que é utilizado como principal mecanismo na produção de biogás. Os valores supracitados de produções de metano são maiores do que aqueles observados por Leite (2015), que avaliou um sistema de digestão de anaeróbia de lodo secundário de ETE em um reator de dois estágios que apresentou uma produção específica de metano de 0,17 m³ CH₄/kgSV_{ADICIONADO}.

Diante do potencial energético do metano para geração de energia térmica ou elétrica e sabendo-se que a lemna excedente de lagoas de tratamento de águas residuárias se constitui de um resíduo orgânico que demanda gerenciamento, o uso da tecnologia anaeróbia pode representar uma alternativa sustentável que integra o tratamento de água residuárias e o gerenciamento dos subprodutos gerados neste processo.

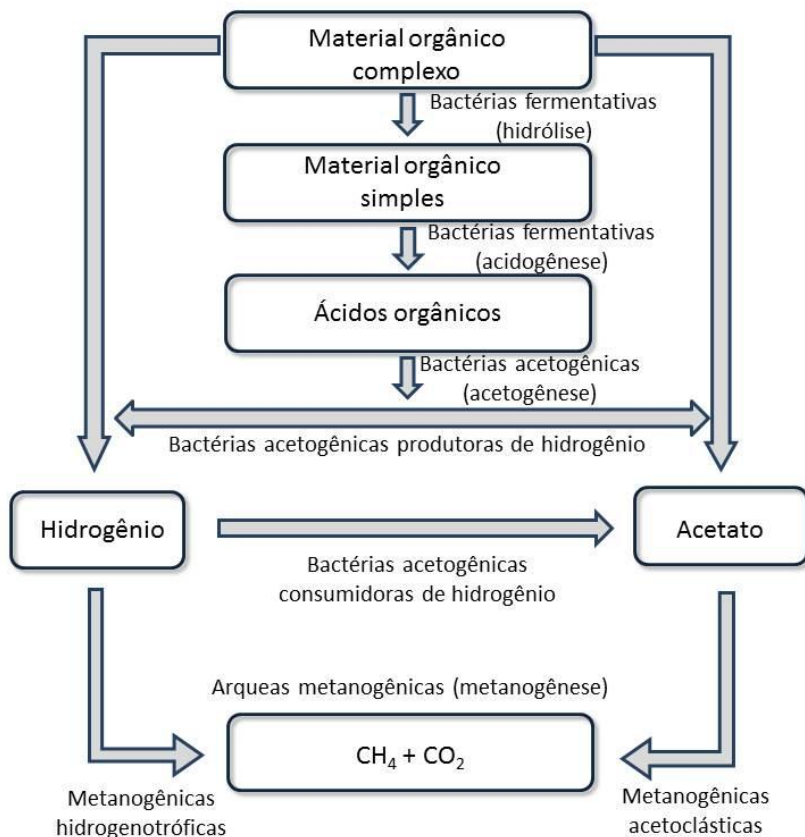
2.3 DIGESTÃO ANAERÓBIA DE BIOMASSA RESIDUAL

A digestão anaeróbia é um processo natural que ocorre em condições livre de oxigênio, no qual um consórcio de diferentes tipos de microrganismos transforma materiais orgânicos, em biogás, algumas formas disponíveis de nutrientes e células novas (METCALF; EDDY, 2003; CHRISTY; GOPINATH; DIVYA, 2014). A composição do biogás constitui-se tipicamente de metano (CH₄) (65%), dióxido de

carbono (CO_2) (35%), e traços de sulfeto de hidrogênio (H_2S), amônia (NH_3), e hidrogênio (H_2) (CHEN et al. 2015).

O processo de digestão anaeróbia pode ser descrito em quatro estágios biológicos e químicos que incluem a hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Figura 2).

Figura 2 - Etapas da digestão anaeróbia e microrganismos envolvidos.



Fonte: Adaptado de Chernicharo (1997).

2.3.1 Hidrólise

Uma vez que os microrganismos não são capazes de assimilar a matéria orgânica particulada, a primeira fase no processo de degradação anaeróbia consiste na hidrólise de materiais particulados complexos

(polímeros), em materiais dissolvidos mais simples (moléculas menores). Esta conversão torna-se possível devido à ação enzimática efetuada pelas bactérias fermentativas hidrolíticas (CHERNICHARO, 1997; CECCHI et al., 2005).

Os produtos solúveis, oriundos da fase hidrólise, são metabolizados no interior das células, através do metabolismo fermentativo. A maioria dos microrganismos acidogênicos fermenta açúcares, aminoácidos e ácidos graxos, resultantes da hidrólise da matéria orgânica complexa, e produzem diversos compostos mais simples como os ácidos orgânicos voláteis (principalmente acetato, propionato e butirato), dióxido de carbono e hidrogênio, além de novas células bacterianas (VAVILIN et al., 2008).

A taxa de reação de hidrólise e o grau de degradação de compostos complexos em compostos mais simples são os fatores mais importantes na eficiência e rendimento do processo de produção de biogás. A hidrólise é considerada a etapa mais lenta (fase limitante) dentro da sequência de reações bioquímicas que as interligam. Desta forma, o conhecimento da cinética das reações bioquímicas é, portanto uma importante variável a ser analisada em um processo de digestão anaeróbia. Visto que esta variável fornecerá informações sobre o crescimento e utilização do substrato por um consórcio microbiano, bem como, para análise do sistema operacional de tratamento e aplicabilidade do sistema em escala real (MORAES; PAULA JUNIOR, 2004; VAVILIN et al., 2008).

2.3.2 Acidogênese

Os monômeros formados na fase hidrolítica são utilizados por diferentes grupos bacterianos (facultativos e obrigatórios), sendo degradados na fase acidogênica em ácidos orgânicos de cadeia curta - moléculas de 2 a 5 carbonos (ácido butírico, ácido propiônico, ácido acético), álcoois, hidrogênio e dióxido de carbono (LEITE, 2015).

A etapa acidogênica será limitante do processo se o material a ser degradado não for facilmente hidrolisável. A acidogênese é efetuada por um grande e diverso grupo de bactérias fermentativas. Os produtos metabólicos gerados pela atividade das bactérias acidogênica são importantes substratos para as bactérias acetogênicas e para as arqueas metanogênicas (CHERNICHARO, 1997).

2.3.3 Acetogênese

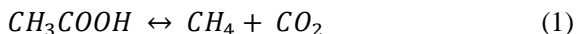
Denomina-se acetogênese a terceira etapa da digestão anaeróbia. Nesta etapa as bactérias acetogênicas, as quais pertencem a um grupo metabólico intermediário, oxidam os produtos formados na acidogênese e formam substrato para os microrganismos metanogênicos (CHRISTY; GOPINATH; DIVYA, 2014). As bactérias acetogênicas são responsáveis pela oxidação de compostos orgânicos intermediários, como propionato e butirato, em substrato apropriado para os microrganismos metanogênicos (acetato, hidrogênio e dióxido de carbono). A formação de acetato resulta na produção de grande quantidade de H_2 , e por consequência a redução do pH no meio reacional. No entanto, as bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio apresentam condição termodinamicamente inibidora na presença de elevada pressão parcial de hidrogênio molecular (APPLES et al., 2008; LEITE, 2015). Desta forma, as bactérias sintróficas acetogênicas são assim denominadas, pois sua atividade depende da atividade de microrganismos consumidores de hidrogênio – microrganismos metanogênicos (CHERNICHARO, 1997; DEMIREL; SCHERER, 2008).

2.3.4 Metanogênese

A última etapa do processo de conversão anaeróbia de compostos orgânicos complexos em metano e dióxido de carbono é efetuada por microrganismos metanogênicos, estritamente anaeróbios, pertencentes ao reino das arqueas (CHRISTY; GOPINATH; DIVYA, 2014).

As arqueas metanogênicas desempenham uma função importante em ambientes anaeróbios, por remover de forma direta ou indiretamente o excesso de H_2 e os produtos da fermentação produzidos nas fases anteriores (CHERNICHARO, 1997).

Os microrganismos metanogênicos são divididos em dois grupos principais: metanogênicos acetoclásticos e hidrogenotróficos. Os microrganismos metanogênicos acetoclásticos, representados por dois gêneros principais, *Methanosarcina* e *Methanosaeta*, utilizam o acetato produzido nas fases anteriores, como fonte de carbono e energia, produzindo CO_2 e CH_4 (Equação 1) (RAGSDALE; PIERCE, 2008).

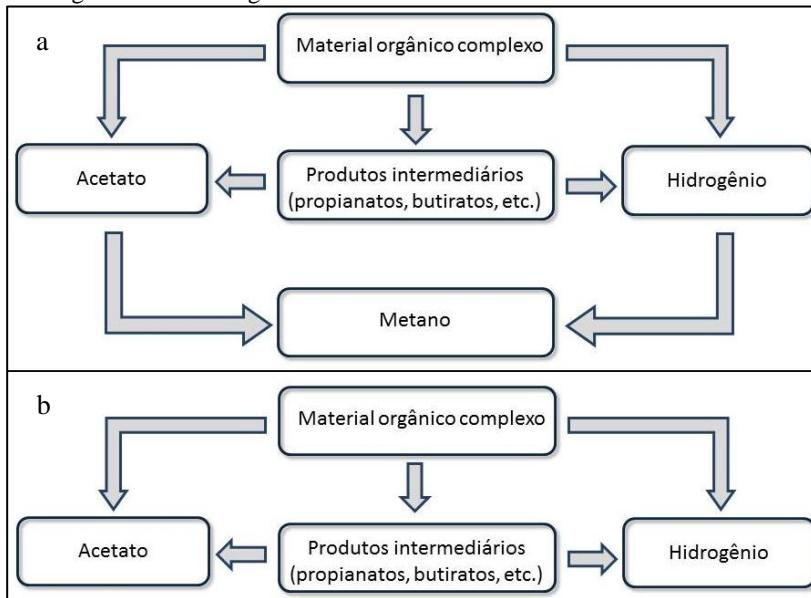


Os microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos, representados pelos gêneros principais, *Methanobacterium*, *Methanospirillum* e *Methanobrevibacter* utilizam o gás carbônico como fonte de carbono eceptor final de elétrons, e o hidrogênio, como fonte de energia. A sua atividade pode ser representada pela Equação 2.



A relação de colaboração entre o consórcio microbiano das etapas da digestão anaeróbia colabora com a produção de produtos que são consumidos posteriormente por outros grupos de microrganismos (Figura 3a). Uma alteração em uma destas etapas da digestão anaeróbia poderia causar a inibição da etapa subsequente, causando assim um acúmulo progressivo de ácidos voláteis, por exemplo, redução do pH do sistema reacional e não ativação dos microrganismos metanogênicos (Figura 3b) (CHERNICHARO 1997; AHRING, 2002).

Figura 3 - Síntese de produtos da digestão anaeróbia com (a) e sem (b) microrganismos metanogênicos ativos.



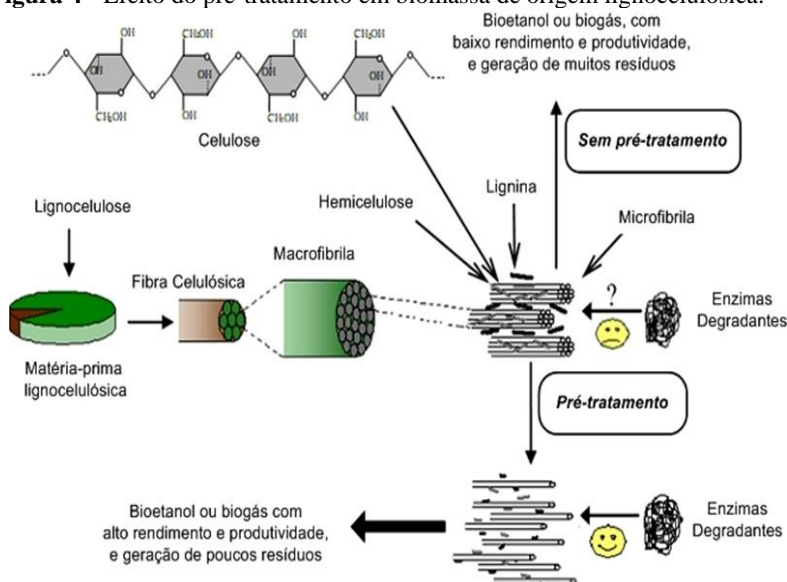
Fonte: Adaptado de Ahring et al (2002).

2.4 PRE-TRATAMENTOS APLICADOS PARA ELEVAR A BIODEGRADABILIDADE DO SUBSTRATO

As plantas aquáticas possuem como principal constituinte um material lignocelulósico que consiste em três polímeros: lignina, hemicelulose e celulose (SU; CHENG, 2002; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). Devido à estrutura, tamanho das partículas e resistência do material lignocelulósico, a degradabilidade destas plantas apresenta limitações, tornando-as resistentes às reações de oxirredução ao longo da digestão anaeróbia (MOSIER et al., 2005).

Neste contexto, tecnologias de pré-tratamentos da biomassa com composição lignocelulósica representam uma alternativa para transformar estas estruturas de degradabilidade limitada em composto mais simples e biodegradáveis, favorecendo o metabolismo das bactérias fermentativas na etapa limitante da digestão anaeróbia, a hidrólise, bem como todo consórcio microbiano envolvido nas etapas subsequentes. Como resultado, tem-se a alteração da estrutura de lignina e dissolução da hemicelulose proporcionando melhor acesso da celulose por enzimas e bactérias hidrolíticas proporcionando maior biodegradabilidade e aumento na produção de biogás (Figura 4) (BUNDHOO; MOHEE; HASSAN, 2015).

Figura 4 - Efeito do pré-tratamento em biomassa de origem lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de Taherzadeh e Karimi (2008).

2.4.1 Pré-tratamento térmico

Durante um processo de pré-tratamento térmico, a biomassa residual de origem lignocelulósica é aquecida, e uma parte da hemicelulose é hidrolisada formando ácidos. Estes ácidos por sua vez catalisam a hidrólise adicional da hemicelulose (GREGG; SADDLER, 1996). Desta forma, o material hidrolisado pode ser convertido mais facilmente, através da digestão anaeróbia, a outros subprodutos como o gás metano (ALZATE et al., 2012).

Em pré-tratamento térmico aplicados com temperaturas acima de 160°C, além da hidrólise da hemicelulose, pode ocorrer a solubilização da lignina, formando compostos recalcitrantes, inibitório ou tóxicos as bactérias acetogênicas e microrganismos metanogênicos (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). Os subprodutos, formados neste pré-tratamento, como compostos fenólicos e heterocíclicos (vanilina de álcool, furfural, hidroximetilfurfural) são facilmente reativos e se não removidos rapidamente, condensam e precipitam na biomassa (LIU; WYMAN, 2003; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

2.4.2 Pré-tratamento alcalino

Bases como hidróxido de sódio (KOH), hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) ou hidróxido de amônio (NaOH) podem ser utilizadas para o pré-tratamento de biomassa de origem lignocelulósica. Durante um processo de pré-tratamento alcalino as reações iniciais que ocorrem à biomassa são a de saponificação das ligações intermoleculares entre a hemicelulose e a lignina (CARRILO et al., 2005; ESTEVES, 2011), e as reações de solvatação que por sua vez, provocam um estado de inchamento da biomassa, tornando-a mais acessível para as enzimas e microrganismos (IMMAN et al., 2015).

No pré-tratamento alcalino ocorre em grande parte o favorecimento da degradabilidade da hemicelulose e a solubilização da lignina, que representa um efeito positivo sobre a aplicabilidade deste processo no tratamento de biomassa residual de origem lignocelulósica. No entanto, a solubilização da lignina e hemicelulose pode gerar novos produtos inibidores aos microrganismos metanogênicos (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). Além disso, pré-tratamento alcalino é considerado um tratamento oneroso visto a necessidade de adicionar um reagente ao processo, bem como utilização de grande quantidade de água para lavar o substrato após o pré-tratamento (MAURYA; SINGLA, 2015).

2.4.3 Pré-tratamento fermentativo

Pré-tratamentos fermentativos para elevar a solubilidade do substrato orgânico através de reações enzimáticas de hidrólise e fermentação de ácidos orgânicos voláteis (AOV) também são processos que podem ser utilizados no intuito de diminuir ou remover estruturas resistentes à digestão anaeróbia de biomassa excedente de origem lignocelulósica (ALZATE, 2012).

O pré-tratamento fermentativos pode ser aplicado através da separação física das fases fermentativa e metanogênica da digestão anaeróbia em dois reatores favorecendo as interações entre os grupos microbianos do processo (CECCHI et al., 2005. LEITE, 2015).

O processo digestão anaeróbia em dois estágios visa favorecer cada uma das fases metabólicas envolvidas no processo de digestão anaeróbia, visto que cada fase é realizada por um grupo de microrganismos que possuem cinéticas de crescimento diferentes e necessidades nutricionais específicas. Desta forma o desenvolvimento das reações bioquímicas em dois ambientes proporcionam condições ideais para crescimento dos microrganismos (LEITE, 2015). O objetivo de submeter o substrato a um pré-tratamento fermentativo é de aprimorar as etapas da hidrólise e acidogênese, permitindo a maior solubilidade da material lignocelulósico, e o aumento da produção de ácidos orgânicos voláteis favorecendo a fase metanogênica (DEMIREL; YENIGÜN, 2002).

3. METODOLOGIA

Este capítulo apresenta a descrição dos materiais e métodos do presente trabalho, que foi realizado no Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU) no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A presente pesquisa integrou a dissertação de mestrado intitulada “*Tratamento e Valorização do Esgoto Doméstico por Lagoas de Lemnas com Enfoque em Emissões de GEE's*”.

Foi realizado um experimento no intuito de avaliar a produção de metano em reatores em batelada em escala laboratorial a partir da biomassa de lemna excedente do tratamento de esgoto sanitário real em um sistema de lagoas de lemnas em escala piloto. O sistema é composto por um tanque de equalização com um TDH de 25 dias e duas lagoas de lemnas da espécie *Landoltia punctata*, operando com uma vazão de esgoto sanitário de 200 L/d, o que confere um TDH de aproximadamente de 17 dias em cada lagoa de lemnas.

A biomassa em excesso no sistema piloto descrito anteriormente foi manejada, quantificada e submetida, previamente ao ensaio de avaliação do potencial de geração de biometano (BMP), a diferentes pré-tratamentos (térmico, alcalino e fermentativo) para verificar qual processo proporciona melhor conversão da lemna a metano.

O ensaio (BMP) foi realizado utilizando-se um conjunto de 12 frascos com volume útil de 400 mL, agitação intermitente e temperatura controlada em banho termostático. Os reatores foram divididos em tréplicas cujos meios reacionais foram compostos por uma razão inóculo/substrato (I/S) determinada com base na concentração de sólidos voláteis (SV). Um único inóculo foi usado em todos os reatores, bem como o substrato, diferenciando apenas, o pré-tratamento aplicado às lemnas em cada tréplica.

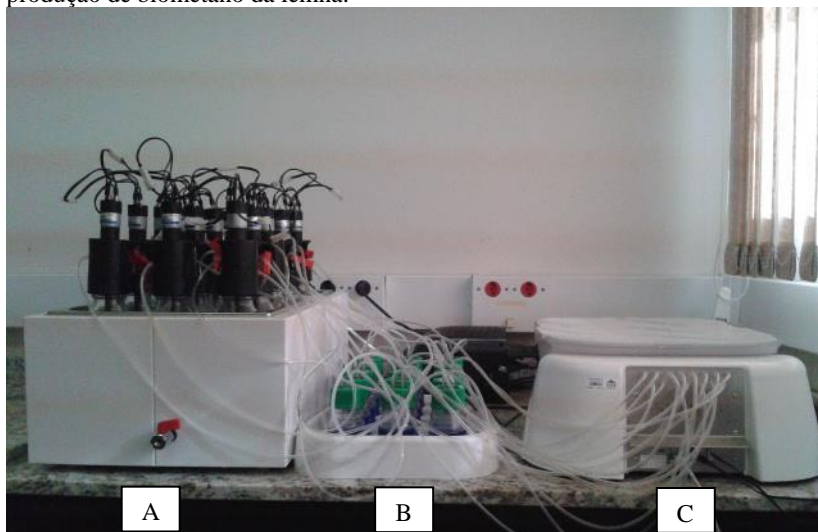
3.1 APRESENTAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL

O teste em batelada para avaliar o BMP foi realizado utilizando um equipamento que faz medições on-line de baixo fluxo de biometano com alta precisão denominado Teste Automático de Potencial de Metano II (em inglês, *Automatic Methane Potential Teste System II-AMPTS II*) (Figura 5). O item A é o banho termostático utilizado para incubação dos reatores em temperatura controlada de 35°C. Os reatores

apresentaram agitação mecânica por 1 minuto acionada automaticamente com frequências de 5 minutos.

Na unidade de fixação de CO_2 , item B, o biogás produzido nos reatores entram em contato com uma solução alcalina (NaOH 3M) para que ocorra a fixação do CO_2 presente no biogás devido as reações químicas.

Figura 5 - Sistema experimental usado para realizar o teste do potencial de produção de biometano da lenha.



O gás metano não sofre nenhuma alteração ao passar pela unidade fixação de CO_2 , desta forma, o volume de gás medido no dispositivo de medição de volume (item C) refere-se apenas a fração de CH_4 . A medição do volume de gás na unidade C ocorre pelo princípio de deslocamento de líquidos e fluabilidade. Um sistema de aquisição de dados integrado à unidade C é usado para gravar, exibir e analisar os resultados.

3.2 INÓCULO E SUBSTRATO

Para avaliação do potencial de produção de metano das lenhas foi utilizado um inóculo oriundo de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE), localizada em Florianópolis - SC. A fim de evitar produção de metano devido à presença de material orgânica do inóculo,

este foi incubado, previamente ao teste BMP, à temperatura de 35°C por um período de 20 dias, para sua desgaseificação (AQUINO et al., 2007).

A espécie de lemnácea utilizada como substrato neste estudo foi a *Landoltia punctata* obtida de uma unidade experimental de lagoas de tratamento e valorização de esgoto sanitário instalada nas dependências do LABEFLU. O emprego de lemnas como uma tecnologia no tratamento de efluentes baseia-se em algumas características naturais desta espécie, como: rusticidade para suportar elevadas cargas de matéria orgânica, nutrientes e variações bruscas no pH; elevada eficiência na remoção de nutrientes, tais como N e P; e alta produtividade de biomassa, que quando em excesso é considerada um resíduo de alto valor para produção de biocombustíveis devido à potencial capacidade de armazenar amido (MOHEDANO et al., 2012; SODA et al., 2015). Na Tabela 1, observa-se a caracterização do substrato e do inóculo. Para isto, foram realizadas análises de demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) seguindo as recomendações presentes no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Tabela 1 - Características do inóculo e do substrato utilizados.

Variável	Inóculo	Substrato
	Valor	Valor
DQO _{solúvel} (gO ₂ /L)	0,89 ± 0,07	13,78 ± 0,46 ¹
ST (gST/kg)	7,38 ± 0,04	77,57 ± 1,25
SV (gSV/kg)	5,70 ± 0,06	70,44 ± 1,30

¹ massa fresca

O inóculo apresentou uma relação SV/ST de aproximadamente 77% e uma Atividade Metanogênica Específica (AME) de 0,14 Nm³CH₄/kgDQO·d. O substrato avaliado apresentou uma relação de SV/ST cerca de 90% e umidade de 92%.

3.3 PRÉ-TRATAMENTO APLICADOS AO SUBSTRATO

Biomassa de origem vegetal possui em sua composição fatores estruturais e de composição físico-química podem prejudicar a degradabilidade deste material. Neste sentido, tecnologias de pré-tratamento, para melhorar a digestibilidade da biomassa de material lignocelulósico principalmente para sua conversão a etanol, metano e

mais recentemente em hidrogênio, tem sido pesquisadas (MOSIER, 2005; HENDRIKS, 2009; CHEN et al., 2012; COSTA 2014).

No presente trabalho, foram aplicados três diferentes pré-tratamentos à *Landoltia punctata*, a fim de verificar qual é o processo que favorece maior produção de biometano. A seguir será feita uma descrição dos pré-tratamentos aplicados ao substrato previamente ao teste BMP.

3.3.1 Pré-tratamento térmico

Neste processo, as lemnáceas passaram por um processo de trituração mecânica e posteriormente foram secas em uma estufa à 35°C, por um período de 24 h, a fim de simular um leito de secagem natural.

Após este pré-tratamento pesou-se cerca de 1,8g do substrato seco para compor um reator juntamente com 398 mL de inóculo e obter-se uma razão I/S de 1,4 no meio reacional.

3.3.2 Pré-tratamento fermentativo

Para realizar o pré-tratamento fermentativo a lemna triturada passou por um processo de fermentação com objetivo de maximizar as reações das bactérias hidrolíticas e acidogênicas, favorecendo a degradabilidade da biomassa e posteriormente, sua conversão à biometano em um reator metanogênico (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). Em um frasco completamente vedado incubou-se aproximadamente 131g do substrato e 269 mL de inóculo por um período de detenção hidráulico (TDH) de 3 dias, à uma temperatura de 35°C. Este reator fermentador operou com uma razão I/S de aproximadamente 0,2.

3.3.3 Pré-tratamento alcalino

Em um processo de pré-tratamento alcalino ocorrem reações de solvatação e saponificação, as quais provocam a deslignificação e o inchamento da biomassa, tornando-a mais acessível para as bactérias (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; PARK; KIM, 2012). Neste sentido, uma solução alcalina (NaOH 1%) foi testada para realizar o pré-tratamento da *Landoltia punctata* previamente ao teste BMP.

A lemna triturada foi seca à 70°C em estufa por um período de 24h. Posteriormente, adicionou-se cerca de 2g de lemna seca (equivalente 23g lemna úmida), em erlenmeyer de 250 mL em contato, durante 1h, com a solução alcalina em uma razão sólido:líquido de 1:5,

em um banho termostático à 85°C e agitação constante. Após o pré-tratamento, a lemna embebida foi recuperada por processo de filtração e em seguida, lavou-se com água destilada até a água de lavagem atingir pH 7,0 (PARK; KIM, 2012).

3.4 MONTAGEM DO EXPERIMENTO

A construção do experimento em batelada para avaliar BMP da *Landoltia Punctata* realizado a partir de 3 pré-tratamentos diferentes aplicados ao substrato, bem como o substrato sem pré-tratamento, foram construídos em tréplicas, formando um conjunto de 12 reatores. Da mesma forma, construíram-se reatores adicionais com as mesmas configurações a fim de realizar análises de caracterização de cada reator. Sabendo-se o concentração de SV presente no inóculo (5,8 gSV/kg) e substrato (70.4 gSV/kg) usado no presente trabalho, determinou-se a carga de SV do substrato e do inóculo a ser adicionada nos reatores fundamentada na razão I/S previamente definida aproximadamente de 1.4, com exceção do reator que operou com lemna com pré-tratamento fermentativo de aproximadamente 2,5. Outros parâmetros de operação dos reatores são observados na Tabela 2.

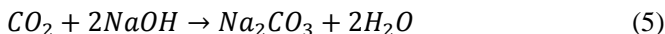
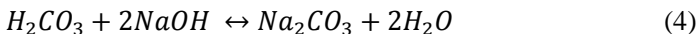
Tabela 2 - Configurações de operação dos reatores.

Configurações dos reatores	Reatores			
	Sem pré-tratamento	Pré-tratamento térmico	Pré-tratamento fermentativo	Pré-tratamento alcalino
Amostra total ³	400	400	400	400
Massa de inóculo ³	377	398	376	377
Massa de substrato ¹³	23	2 ²	24	23
SV ⁴	2,2	2,3	2,2	2,2
SV ⁴	1,6	1,6	0,9	1,6
razão I/S	1,4	1,4	2,5	1,4
COV ⁵	4,0	4,0	0,4	4,0

¹ gramas de massa fresca; ² gramas de massa seca equivalentes a 23g úmido. Unidades: ³ (g); ⁴ (gSV/d); ⁵ (gSV/L·d)

Após a configuração dos reatores com as devidas quantidades de substrato e inóculo, estes foram devidamente vedados com uma tampa

de borracha e passaram por processo de purga do oxigênio O_2 com nitrogênio gasoso (N_2) a fim de obter condições anaeróbias no meio reacional. Em seguida, os reatores foram levados à unidade de incubação do equipamento AMPTS II. Cada reator foi conectado a um frasco, na unidade fixadora de CO_2 , que possuía 80 mL de uma solução alcalina (NaOH 3M) juntamente com uma solução indicadora de pH Timolftaleína (0.4%). A solução alcalina contida nestes frascos desempenhou a função de reter o CO_2 o presente no biogás, através de interação química com o NaOH, permitindo a passagem apenas do biometano para o dispositivo de medição de volume (AQUINO et al., 2007). A retenção do CO_2 ocorre de acordo com as seguintes reações:



Foi realizado análise de caracterização dos reatores na partida e no término do experimento. Foram avaliados as variáveis demanda química de oxigênio (DQO) total e solúvel, sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV), fósforo total (P_{TOTAL}), nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+$) seguindo metodologia estabelecida em Standard Methods (APHA, 2005).

3.5 POTENCIAL DE GERAÇÃO DE METANO E BIOGÁS

O potencial de geração de metano da *Landoltia punctata* foi definido através produção acumulada de metano por unidade de sólidos voláteis (SV) adicionada em cada reator. Neste estudo, o inóculo foi previamente desgaseificado, à mesma temperatura do ensaio BMP e por igual TDH operacional (25 dias), com objetivo de evitar produções de biogás a partir da matéria orgânica presente no mesmo (ANGELIDAKI et al., 2009). Desta forma a parcela do volume de metano produzido pela matéria orgânica presente no inóculo foi considerada desprezível. A seguir observa-se a equação utilizada para o cálculo da produção específica de metano (SMP) do substrato testado.

$$SMP = \frac{VCH_4 \text{ acumulado}}{mSV_{\text{substrato}}} \quad (6)$$

Onde:

SMP é a Produção específica de metano ($Nm^3/kgSV$);

VCH_4 *acumulado* é o volume de metano produzido acumulado (Nm^3);

$mSV_{substrato}$ é a massa de sólidos voláteis de substrato adicionada no reator ($kgSV$).

Conhecendo-se o potencial de geração de metano da lemna e estimando um percentual de metano de 60% da composição do biogás (YANG et al., 2014; LEITE, 2015), é possível estimar pela mesma equação do SMP a produção específica de biogás (SGP).

3.6 BALANÇO DE MASSA

O desempenho de cada reator também foi avaliado através dos balanços de massas para sólidos voláteis (SV), nitrogênio total (N_{TOTAL}) e fósforo total (P_{TOTAL}). O balanço de massa de SV foi calculado através da Equação 7, e foram consideradas a massa de SV inicial no reator (gSV_{IN}), massa de SV de substrato convertido à biogás ($gSV_{BIOGÁS}$) e massa de SV final no reator (gSV_{FIM}).

$$Balanço\ de\ massa\ SV\ (g) = [gSV_{INÍCIO} - (gSV_{BIOGÁS} + gSV_{FIM})] \quad (7)$$

Onde:

$gSV_{INÍCIO}$ é a massa de sólidos voláteis inicial no reator;

$gSV_{BIOGÁS}$ é a massa de sólidos voláteis de substrato convertido à biogás;

gSV_{FIM} é a massa de SV final no reator;

Para os cálculos da eficiência de remoção do sistema, Equação 8, foram considerados $gSV_{INÍCIO}$ e $gSV_{BIOGÁS}$. O erro foi calculado através da Equação 9, e foi considerado um erro máximo de 20%.

$$Remoção\ (\%) = g_{INÍCIO} - g_{BIOGÁS} \times 100 \quad (8)$$

$$Erro\ (\%) = \frac{g_{INÍCIO} - \sum g_{FIM}}{g_{INÍCIO}} \times 100 \quad (9)$$

Onde:

$g_{INÍCIO}$ é a massa inicial no reator;

$g_{BIOGÁS}$ é a massa de substrato convertido à biogás;

Σg_{FIM} é somatório da massa convertidos à biogás e presentes no final do reator.

No balanço de massa de nitrogênio observou-se a transformação do nitrogênio total kjedahl (NTK) em nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+$) através da Equação (10):

$$Amonificação (\%) = 100 - \left[\left(\frac{gNTK_{OUT}}{gNTK_{IN}} \right) \times 100 \right] \quad (10)$$

Onde:

$gNTK_{INÍCIO}$ é a quantidade de NTK inicial no reator;

$gNTK_{FIM}$ é a quantidade de NTK final no reator.

Para o balanço de massa de P_{TOTAL} do sistema reacional considerou-se que o a quantidade de fósforo na entrada é igual na saída. O balanço de massa de DQO foi calculado através da Equação 11, e considerou a quantidade de DQO total inicial ($DQO_{INÍCIO}$) do sistema, quantidade de DQO convertida à biogás (DQO_{CH_4}) e quantidade de DQO total final (DQO_{FIM}) do sistema. A eficiência e o erro de remoção de DQO também foram calculados de acordo com as Equações 8 e 9.

$$Balanço \text{ de massa } DQO(g) = [gDQO_{INÍCIO} - (gDQO_{BIOGÁS} + gDQO_{FIM})] \quad (11)$$

Onde:

$gDQO_{INÍCIO}$ gramas de DQO total inicial no reator;

$gDQO_{BIOGÁS}$ gramas de DQO convertidas em biogás;

$gDQO_{FIM}$ gramas de DQO total final o reator.

3.7 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE HIDRÓLISE (K_h)

A biodegradabilidade de substratos pode ser relacionada aos valores do parâmetro cinético (K_1), denominado constante de velocidade para reação de primeira ordem, a qual mede a velocidade de uma reação de um substrato em condições específicas e pode ser definido como a variação da concentração de um substrato por unidade de tempo (MORAES; PAULA JUNIOR, 2004).

Na digestão anaeróbia, um processo composto por reações bioquímicas interligadas, a cinética que representa este processo é aquela de reação mais lenta, limitante do processo, a hidrólise (VAVILIN et al., 2008; LEITE, 2015).

Desta forma, o conhecimento da cinética de hidrólise do substrato utilizado nesta pesquisa foi obtido a partir de resultados do teste de BMP. A partir da construção da curva de produção de metano acumulada da lemna, foi possível determinar as constantes de hidrólise K_h (dias^{-1}) para cada pré-tratamento utilizado neste estudo (ANGELIDAKI et al., 2009), através da Equação 12:

$$\frac{dS}{dt} = -K_h S \quad (12)$$

Onde:

S é a biodegradabilidade do substrato;

t é o tempo (d);

K_h é a constante de hidrólise de primeira ordem.

Após a integração, o valor da variável K_h pode ser obtido pela seguinte Equação (13):

$$\ln \frac{B_\infty - B}{B_\infty} = -K_h t \quad (13)$$

Onde:

B_∞ é o valor da produção acumulada final de metano;

B é o metano acumulado produzido num dado tempo, t .

4. RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS REATORES

Após a montagem de cada reator foram realizadas análises de caracterização do meio reacional no início do experimento (Tabela 3). Observa-se que entre as quatro configurações de reatores, aquele que não possuía pré-tratamento apresentou maior valor da demanda química de oxigênio DQO_{TOTAL} (17,22 gO_2/L). O reator com pré-tratamento térmico apresentou menor DQO_{TOTAL} (13,51 gO_2/L) entre os reatores, cerca de 22% menor que a DQO_{TOTAL} do reator sem pré-tratamento. Esta tendência não foi a mesma para $DQO_{SOLÚVEL}$, pois o reator que apresentou maior valor de concentração foi aquele que possuía pré-tratamento fermentativo (11,18 gO_2/L), o que pode ser explicado pelo efeito de favorecimento da hidrólise causado pelo pré-tratamento aplicado ao substrato. O menor valor de $DQO_{SOLÚVEL}$ foi obtido no reator que operou com pré-tratamento alcalino (2,12 gO_2/L).

Em relação às concentrações de sólidos, o reator com pré-tratamento térmico apresentou maior concentração de ST (11,63 g/kg) dos quais cerca de 80% eram sólidos voláteis (9,54 g/kg). Porém, o reator com pré-tratamento fermentativo apresentou menor concentração de ST (8,87 g/kg), mas cerca de 85% eram sólidos voláteis (7,48 g/kg).

Tabela 3 - Caracterização dos reatores na partida do ensaio BMP (valores médios).

Parâmetros	Sem pré-tratamento	Pré-tratamento térmico	Pré-tratamento fermentativo	Pré-tratamento alcalino
DQO_{TOTAL} (gO_2/L)	17,22	13,51	14,24	12,95
$DQO_{SOLÚVEL}$ (gO_2/L)	3,14	2,31	11,18	2,12
ST (g/kg)	11,58	11,63	8,87	9,26
SV (g/kg)	9,21	9,54	7,48	7,00
P_{TOTAL} (g/kg)	13,22	14,52	13,64	10,87
NTK (g/kg)	25,20	30,24	24,08	21,98
Amônia (gNH_4^+-N/L)	0,19	0,23	0,18	0,18

Quanto as concentrações de nutrientes N e P, o reator que apresentou maiores concentrações foi aquele que operou com pré-tratamento térmico, com aproximadamente 30,24 gNTK/kg e 14,52

$\text{gP}_{\text{TOTAL}}/\text{kg}$. As concentrações de nitrogênio amoniacal foram semelhantes em todos os reatores, aproximadamente $0,20 \text{ g NH}_4^+-\text{N/L}$.

Após o tempo de detenção experimental ($\text{TDH} = 25$ dias), foram realizadas análises dos mesmos parâmetros de caracterização supracitados em cada reator (Tabela 4). Verificou-se que as concentrações de $\text{DQO}_{\text{TOTAL}}$ nos reatores que operaram com substratos com pré-tratamento alcalino e sem pré-tratamento foram respectivamente, 17% ($11,89 \text{ gO}_2/\text{L}$) e 5 % ($16,38 \text{ gO}_2/\text{L}$) menores do que o valores no início do experimento (Tabela 2). No entanto, os reatores com pré-tratamentos térmicos e fermentativos apresentaram um aumento na concentração de $\text{DQO}_{\text{TOTAL}}$, 17,46 e $14,92 \text{ gO}_2/\text{L}$, respectivamente, comparados com as concentrações no início do experimento (Tabela 2). Em relação à eficiência de degradação da $\text{DQO}_{\text{SOLÚVEL}}$, os maiores valores foram observados nos reatores que operaram com pré-tratamento fermentativo com 91%, e alcalino com 40%.

Tabela 4 - Caracterização dos reatores no fim do ensaio BMP (valores médios).

Parâmentros	Sem pré-tratamento	Pré-tratamento térmico	Pré-tratamento fermentativo	Pré-tratamento alcalino
$\text{DQO}_{\text{TOTAL}} (\text{gO}_2/\text{L})$	16,38	17,46	14,92	11,89
$\text{DQO}_{\text{SOLÚVEL}} (\text{gO}_2/\text{L})$	2,41	1,78	0,96	1,27
ST (g/kg)	9,85	10,41	8,59	9,55
SV (g/kg)	7,46	7,86	6,58	5,58
$\text{P}_{\text{TOTAL}} (\text{g/kg})$	14,88	15,65	13,02	11,77
NTK (g/kg)	21,26	21,74	24,77	17,48
Amônia ($\text{gNH}_4^+-\text{N/L}$)	0,42	0,38	0,34	0,31

Os reatores sem pré-tratamento e com pré-tratamento térmico obtiveram eficiência da degradação da $\text{DQO}_{\text{SOLÚVEL}}$ de 23%.

A concentração de ST no reator com pré-tratamento térmico permaneceu a mais alta entre os reatores ($10,41 \text{ g/kg}$) e apresentou uma redução de aproximadamente 18% em relação ao valor inicial. Os reatores com pré-tratamento alcalino, térmico e fermentativo apresentaram uma redução de SV de aproximadamente 20%, 18% e 12%. A alta relação SV/ST foi mantida na maioria dos reatores ($< 75\%$) com exceção do reator com pré-tratamento alcalino (60%).

Em relação aos nutrientes N e P o reator com pré-tratamento fermentativo apresentou maior concentração de NTK (24,77 g /kg) pré-tratamento térmico permaneceu com a maior concentração de P_{TOTAL} (15,65 g/kg) entre os reatores. Observou-se que as concentrações de nitrogênio amoniacal aumentaram em todos os reatores, devido a amonificação do sistema.

4.2 BALANÇO DE MASSA

Os balanços de massas para SV, DQO_{TOTAL} , N_{TOTAL} (NTK + amônia) e P_{TOTAL} foram calculados conforme descrito no item 3.6. Os resultados obtidos são observados na Tabela 1 à Tabela 4.

O balanço de massa de SV (Tabela 5) demonstrou que os SV tiveram uma pequena parcela de remoção através da formação de biogás, cujas eficiências de remoção foram de aproximadamente 12% para os reatores sem pré-tratamento e com pré-tratamento fermentativo.

Tabela 5 - Balanço de massa de sólidos voláteis para cada reator.

Balanço de massa SV	gSV	gSV	gSV	INÍCIO- Σ FIM	Erro	Remoção
	INÍCIO	FIM	BIOGÁS	(g)	(%)	(%)
Sem pré-tratamento	3,68	2,99	0,44	0,26	7,04	11,91
Pré-tratamento térmico	3,82	3,15	0,55	0,12	3,26	14,29
Pré-tratamento fermentativo	2,99	2,63	0,36	0,00	0	12,09
Pré-tratamento alcalino	2,80	2,23	0,55	0,01	0,54	19,71

As maiores eficiências de remoções de SV foram obtidas com os reatores com pré-tratamento térmico e alcalino, aproximadamente 15% e 20%, respectivamente. Observa-se ainda que os balanços de massa de SV apresentaram erros inferiores à 20%.

No balanço de massa de DQO (Tabela 6) observa-se a remoção parcial de DQO através da conversão a biogás. As eficiências de remoção variaram entre 6,35% e 10,65%. Além disso, as maiores eficiências de remoções foram obtidas para as lemnas que passaram por processo de pré-tratamento térmico e alcalino, cerca de 10% para ambos os casos. O balanço de massa para cada pré-tratamento apresentou em sua maioria um erro percentual dentro do intervalo aceitável (20%), com

exceção do pré-tratamento térmico que ultrapassou este intervalo (-39%). Tal valor não é esperado, pois presume-se que a DQO seja degradada em um processo de digestão anaeróbia, o que não foi apresentado pelos valores desta análise.

Tabela 6 - Balanço de massa de demanda química de oxigênio para cada reator.

Balanço de massa DQO	gDQO	gDQO	gDQO-CH ₄	INÍCIO-FIM	Erro	Remoção
	INÍCIO	FIM	FIM	g	(%)	(%)
Sem pré-tratamento	6,89	6,55	0,44	-0,10	-1,46	6,37
Pré-tratamento térmico	5,40	6,98	0,55	-2,13	-39,34	10,09
Pré-tratamento fermentativo	5,70	5,97	0,36	-0,63	-11,12	6,35
Pré-tratamento alcalino	5,18	4,76	0,55	-0,13	-2,45	10,65

Em relação ao fluxo de massa do nitrogênio foram consideradas as formas de NTK e $\text{NH}_4^+\text{-N}$ na entrada e na saída do sistema (Tabela 7). Observa-se que em todos os reatores com exceção do reator com pré-tratamento fermentativo, o NTK apresentou uma redução e o nitrogênio na forma amoniacal apresentou um acréscimo na saída dos reatores. O balanço demonstrou uma amonificação do meio reacional dos reatores de aproximadamente 16% para o reator sem pré-tratamento, 20% para o reator com pré-tratamento alcalino e 28% para o reator com pré-tratamento térmico. O reator com pré-tratamento fermentativo apresentou um valor de amonificação negativo (-3%). No entanto, não é possível afirmar que não ocorreu amonificação neste sistema, devido ao fato que a carga de nitrogênio amoniacal apresentou um aumento significativo na saída deste reator (0,14 $\text{gNH}_4^+\text{-N}$ na saída do sistema, contra 0,07 $\text{gNH}_4^+\text{-N}$ na entrada do sistema). Vale ressaltar que pode ter ocorrido uma maior amonificação no processo de fermentação do substrato, reator fermentativo, no qual a diferença entre o NTK inicial e final neste reator não foram analisadas. Desta forma, o processo de fermentação da levedura, previamente sua incubação no reator metanogênico, pode ter influenciado na diferença de NTK no início e no fim deste sistema.

Tabela 7- Balanço de massa de nitrogênio total para cada reator.

Balanço de massa N_{TOTAL}	gNTK	gNH_4^+-N	gNTK	gNH_4^+-N	INÍCIO - ΣFIM	Erro
	INÍCIO	INÍCIO	FIM	FIM	(g)	(%)
Sem pré-tratamento	10,08	0,08	8,50	0,17	1,49	14,64
Pré-tratamento térmico	12,10	0,09	8,69	0,15	3,34	27,41
Pré-tratamento fermentativo	9,63	0,07	9,91	0,14	-0,34	-3,51
Pré-tratamento alcalino	8,79	0,07	6,99	0,13	1,75	19,70

O fósforo presente na biomassa deve permanecer no meio após a digestão anaeróbia, pois a incorporação deste nutriente pelos microrganismos é cerca de 1/5 daquela estabelecida para o nitrogênio (CHERNICHARO, 1997; VERMA; SUTHAR, 2015). Desta forma, no fluxo de massa para o P_{TOTAL} (Tabela 8) observou-se um pequeno acréscimo na concentração deste nutriente no meio reacional, apresentando erros menores de 20%, considerando que não houve alteração em relação à concentração deste nutriente no processo de digestão anaeróbia das lemnas.

Tabela 8 - Balanço de massa de fósforo total para cada reator.

Balanço de massa P_{TOTAL}	gP_{TOTAL}	gP_{TOTAL}	Erro
	INÍCIO	FIM	(%)
Sem pré-tratamento	0,53	0,60	-12,50
Pré-tratamento térmico	0,58	0,63	-7,79
Pré-tratamento fermentativo	0,55	0,52	4,60
Pré-tratamento alcalino	0,43	0,47	-8,30

4.3 POTENCIAL DE BIOMETANO (BMP)

O processamento dos dados coletados durante o TDH operacional (25 dias) do teste BMP permitiram a construção de curvas médias de volume acumulado de biogás e metano assim como a determinação das produções específicas das constantes de hidrólise para cada substrato/pré-tratamento.

O volume acumulado de biogás e gás metano durante a digestão anaeróbia das lemnas, sem pré-tratamento e com pré-tratamento são observados nas Figuras 6 e 7. As produções finais de biogás e metano foram maiores para os reatores com pré-tratamento alcalino (513 NmL de biogás e 308 NmL de metano), seguido do pré-tratamento térmico (507 NmL de biogás e 304 NmL de metano). As menores produções de biogás e metano foram obtidas nos reatores sem pré-tratamento (408 NmL de biogás e 245 NmL de metano) e com pré-tratamento fermentativo (336 NmL de biogás e 202 NmL de metano). No entanto, a curva apresentada para as produções de biogás e metano do reator com pré-tratamento fermentativo não considera os rendimentos de biogás obtidos na etapa de fermentação (390 NmL de biogás e 232 NmL de metano), previamente a fase metanogênica (APÊNDICE 1).

Observa-se que as produções de biogás e metano apresentaram um comportamento diferente do padrão na metade do período experimental, especialmente para os reatores com lemnas sem pré-tratamento. Os reatores apresentaram cenário de cessão de produção de biogás por volta do 12º dia operacional. Posteriormente, observou-se um novo aumento nas curvas de produção de gás, as quais atingiram novas assíntotas horizontais após 25 dias operacionais. A biomassa não tratada manifestou um padrão de degradação diáuxico, no qual duas fases exponenciais de produção de gases foram observadas: uma fase rápida durante os primeiro 12 dias e uma fase lenta após o 20º dia de experimentação (Figura 6).

Figura 6 - Produção de **biogás** da biomassa residual de lenha sem pré-tratamento e com pré-tratamento.

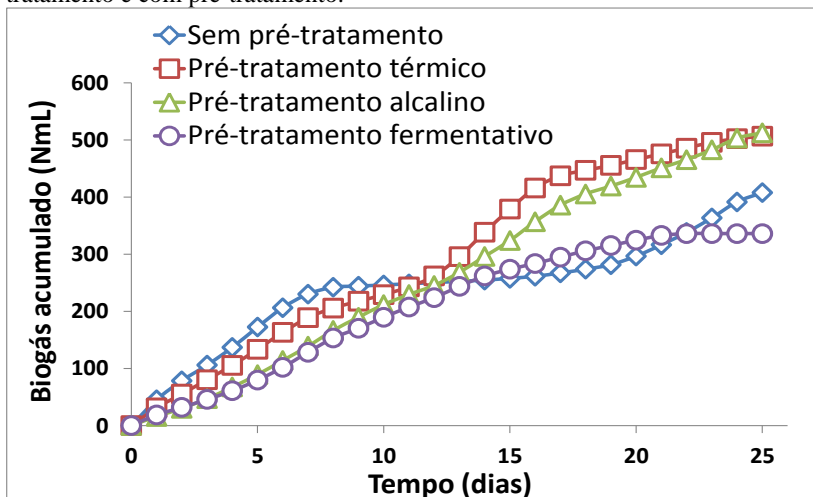
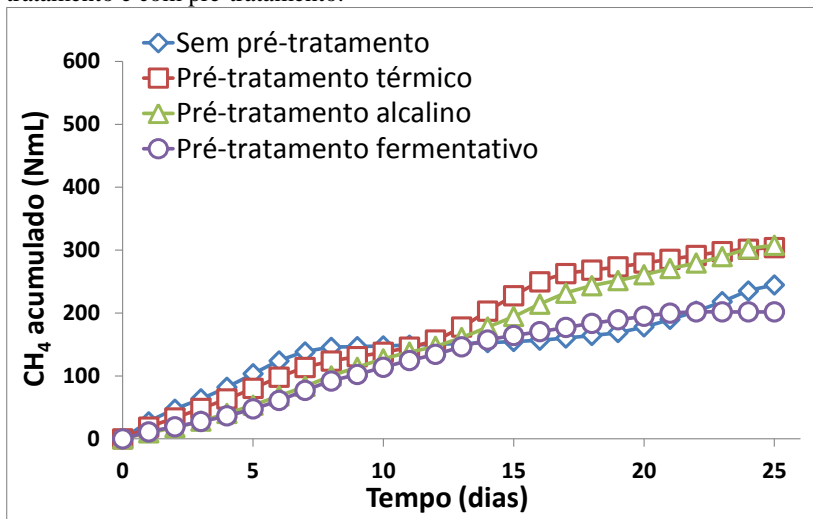


Figura 7 - Produção de **metano** da biomassa residual de lenha sem pré-tratamento e com pré-tratamento.



Este comportamento é geralmente observado com substratos que possuem uma fração de moléculas facilmente degradável que exigem pouca hidrólise, bem como com uma fração de moléculas de difícil

degradação que exigem um período prolongado de hidrólise (HAMILTON et al., 2005).

No entanto, não é possível avaliar qual pré-tratamento aplicado às lemnas favoreceu a produção de biometano através apenas da produção acumulada de biogás e metano. É necessário também, uma análise da produção específica do biogás e do metano, bem como da constante de hidrólise de cada substrato sob diferentes pré-tratamentos.

As técnicas de pré-tratamento visam aumentar a digestibilidade do substrato para favorecer as produções específicas obtidas pelo processo anaeróbio (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

As produções específicas de biogás variaram entre 0,25 – 0,39 $\text{Nm}^3/\text{kgSV}_{\text{ADICIONADO}}$ e entre 0,15-0,23 $\text{Nm}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}_{\text{ADICIONADO}}$ (Figura 8 e 9). Analisando a Figura 8 e 9, observa-se que o pré-tratamento que apresentou melhor eficiência na potencialização da produção de biogás da *Landoltia punctata* foi o fermentativo (0,39 $\text{Nm}^3/\text{kgSV}_{\text{ADICIONADO}}$ e 0,23 $\text{Nm}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}_{\text{ADICIONADO}}$). Estes valores da produção de biogás foram inferiores àqueles obtidos por outras pesquisas como Kesaano (2011) o qual encontrou um SMP de 0,36 Nm^3/kgSV , em digestão anaeróbia de biomassa residual de lenha em temperatura mesofílica, aplicando uma carga diariamente que variou de 0,25-1,75 g de massa seca de lenha por dia, por um período de 1 ano. Cu et al (2015) também encontraram um SMP de 0,34 Nm^3/kgSV , em um teste BMP de lemnas à uma temperatura 37 °C.

Figura 8 - Produção específica de biogás da biomassa de lenha sem pré-tratamento e com pré-tratamentos.

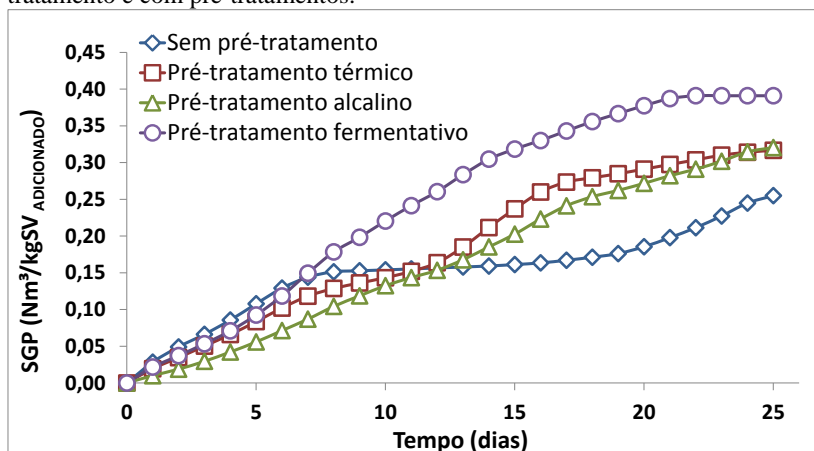
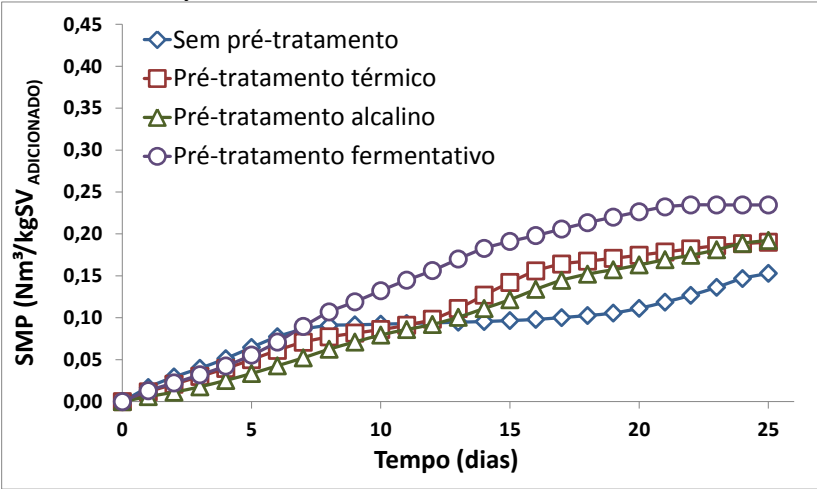


Figura 9 - Produção específica de metano da biomassa de lemna sem pré-tratamento e com pré-tratamentos.



Os valores de SGP e SMP encontrados para lemnas neste estudo estão correlacionados com as respectivas constantes de hidrólise na Tabela 5. Segundo Vavilin (2008), quanto maior o valor da constante de hidrólise maior a biodegradabilidade do substrato. Desta forma, observa-se que o maior valor da constante de hidrólise encontrada foi para a biomassa de lemna residual que passou pelo processo de pré-tratamento fermentativo, seguido do pré-tratamento térmico e alcalino (Tabela 9).

Tabela 9 - Produções específicas de biogás e metano e constante de hidrólise para biomassa residual de lemna sem pré-tratamento e com pré-tratamento.

Reatores	SGP	SMP	K_h	$1/K_h$
	Nm^3/kgSV	Nm^3/kgSV	Dia^{-1}	Dia
Sem pré-tratamento	0,25	0,15	0,027 (0,758) ¹	37
Pré-tratamento térmico	0,32	0,19	0,076 (0,898)	13
Pré-tratamento alcalino	0,32	0,19	0,072 (0,991)	14
Pré-tratamento fermentativo	0,39	0,23	0,137 (0,985)	8

¹ Valores em parênteses são os coeficientes de correlação (R^2).

A biomassa residual de lemna sem pré-tratamento foi aquela que apresentou menor valor de K_h em relação às biomassas que passaram por pré-tratamento, apresentando uma melhoria da digestibilidade microbiana. Neste sentido, destaca-se que pré-tratamentos muitas vezes favorecem a hidrólise de matéria orgânica complexa em moléculas mais simples que são então mais suscetíveis à degradação microbiana (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

Embora as produções específicas de biogás e as constantes de hidrólise tenham apresentado valores maiores para os substratos que passaram por pré-tratamento, deve-se levar em consideração os custos envolvidos em cada processo. O pré-tratamento fermentativo apresentou maior SGP e K_h em relação ao substrato sem pré-tratamento, porém para atingir esta produção mais elevada é necessário um investimento inicial para obter-se uma estrutura de reatores de dois estágios para viabilizar a separação da fase fermentativa da fase metanogênica. Por sua vez, o processo térmico apresenta-se com uma alternativa que requer pouco investimento, visto que este pré-tratamento foi aplicado a fim de simular uma secagem térmica natural, à 35 °C, da biomassa excedente.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliado o potencial de geração de biometano de lemna provenientes do tratamento de esgoto, utilizando-se reatores anaeróbios em escala laboratorial. O efeito do pré-tratamento térmico, alcalino e fermentativo foram também avaliados nos ensaios.

O ensaio BMP com lemna não pré-tratada resultou na menor produção específica de biogás ($0,25 \text{ Nm}^3/\text{kgSV}_{\text{ADICIONADO}}$). O pré-tratamento fermentativo favoreceu à conversão do substrato à biogás e resultou no maior valor de SGP obtido ($0,39 \text{ Nm}^3/\text{kgSV}_{\text{ADICIONADO}}$) enquanto que o tratamento térmico e alcalino resultaram em menor produção de gás ($0,32 \text{ Nm}^3/\text{kgSV}_{\text{ADICIONADO}}$). A maior produção específica de biogás foi obtida com a lemna que passou por pré-tratamento fermentativo ($0,39 \text{ Nm}^3/\text{kgSV}_{\text{ADICIONADO}}$), seguido do pré-tratamento térmico e alcalino que atingiram $0,32 \text{ Nm}^3/\text{kgSV}_{\text{ADICIONADO}}$.

O substrato submetido ao pré-tratamento fermentativo apresentou o maior valor da constante de hidrólise ($0,137 \text{ dia}^{-1}$) e consequentemente menor tempo de biodegradação (8 dias). Os valores de K_h para os substratos pré-tratados em processo térmico e alcalino foram respectivamente, $0,076$ e $0,072 \text{ dia}^{-1}$. A digestão anaeróbia de lemna sem pré-tratamento foi o processo que apresentou menor valor de K_h ($0,027 \text{ dia}^{-1}$) e maior período de biodegradação (37 dias).

Neste sentido, conclui-se que o processo de pré-tratamento aplicado a biomassa residual de lemnas influenciou de maneira positiva na produção de biometano, favorecendo a etapa limitante da digestão anaeróbia (hidrólise). O pré-tratamento que apresentou melhor resultado na produtividade de biometano foi o fermentativo, seguido do térmico e alcalino.

Este trabalho ressalta que o uso da tecnologia anaeróbia agrega valor à biomassa de lemnas em excesso no tratamento de esgoto sanitário. Os resultados a cerca dos pré-tratamentos apontaram a maximização da produção de biometano a partir deste resíduo.

Considerando-se as conclusões desta presente pesquisa, sugerem-se algumas recomendações para trabalhos futuros como:

- Avaliar o balanço de massa da matéria orgânica disponível nos reatores no início e no fim do experimento em termos de carbono orgânico total (COT);
- Realizar o pré-tratamento térmico com temperatura maior que 80°C como observado na literatura;
- Avaliar a amonificação no reator fermentativo no início e no fim do período experimental;

6. REFERÊNCIAS

- AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, n.98, p.2243–2257, 2007.
- AHRING, B.K.et al. State of the art and future perspectives of thermophilic anaerobic digestion. **Water Science and Technology**, n. 45, v. 10, p. 293-298, 2002.
- AL-NOZAILY, F. A. Performance and process analysis of duckweed-covered sewage lagoons for high strength sewage: The case of Sana'a. **Dissertation** (Infrastructural, Hydraulic and Environmental Engineering). Delft University of Technology, 2000.
- ALZATE, M. E. et al. Biochemical methane potential of microalgae: Influence of substrate to inoculum ratio, biomass concentration and pretreatment. **Bioresource Technology**, n. 123, p. 488–494, 2012.
- ANGELIDAKI, I. et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science & Technology**, n. 59.5, p. 927–934, 2009.
- APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21^a ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
- APG (Angiosperm Phylogeny Group) III. Disponível em: <<http://www.mobot.org/MOBOT/research/APweb/welcome.html>> Acesso em 25 de novembro, 2015.
- APPELS, L. et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 6, p. 755-781, 2008.
- APPENROTH, K. J.; BORISJUK, N.; Lam, E. Telling duckweed apart: genotyping technologies for the lemnaeae. **Chinese Journal of Applied Environmental Biology**, v. 19, n. 1, p. 1–10, 2013.

AQUINO et al., Metodologias para determinação de Atividades Metanogênicas Específica (AME) em Lodos Anaeróbios. **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**. v. 12, n. 2, p. 192-201, 2007.

BACH, A. O. Avaliação de Lagoas de Lemnas no Polimento de Efluentes e na Fixação de CO₂. 86f. **TCC** (Graduação), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

BARÃO, L. Z. Avaliação inicial de lagoas de lemnas com chicanas na remoção de DQO e fósforo de efluentes domésticos e na fixação de CO₂. 79 f. **TCC** (Graduação) - Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

BEJARANO, J. R. C. Effect of operational variables on nitrogen transformations in duckweed stabilization ponds. **Dissertation** (Degree of Doctor). Academic Board of Wageningen University and the Académic Board of the UNESCO-IHE Institute for Water Education, 2005.

BRUGNAGO, N. Avaliação de lagoas de lemnas (*Landoltia punctata*) para o polimento de esgoto sanitário e fixação de gás carbônico. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

BUNDHOO, M. A. Z.; MOHEE, R.; HASSAN, M. A. Effects of pre-treatment technologies on dark fermentative biohydrogen production: a review. **Journal of Environmental Management**, n.157, p. 20 – 48, 2015.

CARRILLO, F. et al. Effect of alkali pretreatment on cellulase hydrolysis of wheat straw: kinetic study. **Process Biochemistry**, n.40, p. 3360–3364, 2005.

CECCHI, F. et al. **Digestione anaeróbica della frazione organica dei rifiuti solidi**. Aspetti fondamentali, progettuali, gestionali, di impatto ambientale ed integrazione com la depurazione delle acque reflue. APAT–Manuali e linee guida 13, 2005.

CHEN, Q. et al. Improving production of bioethanol from duckweed (*Landoltia punctata*) by pectinase pretreatment. **Energies**, n. 5, p. 3019–3032, 2012.

CHEN, R. et al. Life cycle and economic assessment of anaerobic co-digestion of dairy manure and food waste. **Industrial Biotechnology**, n. 2, v. 11, p. 127–139, 2015.

CHEN, Z. M.; CHEN, G. Q. An overview of energy consumption of the globalized world economy. **Energy Policy**, v. 39, n. 10, p. 5920-5928, 2011.

CHENG, J. J.; STOMP, A-M. Growing duckweed to recover nutrients from wastewaters and for production of fuel ethanol and animal feed. **Clean**, v. 37, n. 1, p. 17 – 26, 2009.

CHERNICHARO, C. A. de L., **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuais: Reatores Anaeróbios**. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 380p.

CHRISTY, P. M.; GOPINATH, L. R.; DIVYA. D. A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n.34, p. 167–173, 2014.

COSTA, F. N. Valorização da *Landoltia punctata* proveniente de tratamento de esgoto doméstico através de hidrólise enzimática visando a produção de etanol. **Dissertação** (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 103p. 2014.

CU, T. T. T. et al. Biogas production from vietnamese animal manure, plant residues and organic waste: influence of biomass composition on methane yield. **Asian Australasian. J. Anim. Sci.**, v. 28, n. 2, 2015.

CUI, W.; CHENG, J. J. Growing duckweed for biofuel production: a review. **Plant Biology**, 17 p. 16–23, 2015.

DEMIREL, B.; SCHERER, P. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass

to methane: a review. **Environmental Science Biotechnology**, n. 7, p.173-190, 2008.

ESTEVES, P. J. Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com H_2SO_4 diluído em reator piloto aquecido por vapor direto. **Dissertação** (Mestrado em Biotecnologia Industrial). Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial, Universidade de São Paulo, 2011.

GE, X. et al. Growing *Lemna minor* in agricultural wastewater and converting the duckweed biomass to ethanol. **Bioresource Technology**, n. 124, p. 485–488, 2012.

GREGG, D.; SADDLER, J. N. Techno-economic assessment of the pretreatment and fractionation steps of a biomass-to-ethanol process. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 57/58, p. 711–727, 1996.

HAMILTON, R. et al. Structured model for denitrifier diauxic growth. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 90, n. 4, 2005.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, n. 100, p. 10–18, 2009.

IMMAN, S. et al., 2015. Influence of alkaline catalyst addition on compressed liquid hot water pretreatment of rice straw. **Chemical Engineering Journal**, n. 278, p. 85–91, 2015.

IQBAL, S. **Duckweed aquaculture potentials, possibilities and limitations for combined wastewater treatment and animal feed production in developing countries**. Report n. 6/99, Dept. of Water & Sanitation in Developing Countries, SANDEC, 1999.

JIANG, X. et al. Research on biogas production potential of aquatic plants. **Renewable Energy**, n. 69, p. 97 – 102, 2014.

KESAANO, M. Sustainable management of duckweed biomass grown for nutrient control in municipal wastewaters. **Dissertation** (Master of Science in Civil and Environmental Engineering) Utah State University, 2011.

LEITE, W. R. M. Digestão Anaeróbia em temperaturas mesofílica e termofílica de lodo de ETE usando reatores de estágio único e dois estágios. **Tese** (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 192p. 2015.

LES, D. H.; CRAWFORD, D. J. *Landoltia* (Lemnaceae), a new genus of duckweeds. **Novon**, p. 530-533, 1999.

LIU, C.; WYMAN, C. E. The effect of flow rate of compressed hot water on xylan, lignin, and total mass removal from corn stover. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 42, p. 5409–5416, 2003.

LIU, H. M.; WANG, F.Y.; LIU, Y. L. Alkaline pretreatment and hydrothermal liquefaction of cypress for high yield bio-oil production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 136-142, 2014.

MAURYA, D. P.; SINGLA, A.; NEGI, S. An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. **3 Biotech**, n. 5, p. 597–609, 2015.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering**: treatment and resource recovery. 4.ed. New York: McGraw-Hill, 2048 p., 2003.

MOHEDANO, R. A. et al. High nutrient removal rate from swine wastes and protein biomass production by full-scale duckweed ponds. **Bioresource Technology**, n. 112, p. 98–104, 2012.

MOHEDANO, R.A. Uso de macrófitas lemnáceas (*Landoltia punctata*) no polimento e valorização do efluente de suinocultura e na fixação de carbono. **Tese** (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 270p. 2010.

MORAES, L. M.; PAULA JUNIOR, D. R. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de resíduos da bovinocultura e da suinocultura. **Eng. Agric. Jaboticabal**, v. 24, n. 2, p. 445–454, 2004.

MOSIER, N. et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, n. 96, p. 673–686, 2005.

PARK, Y. C.; KIM, J. S. Comparison of various alkaline pretreatment methods of lignocellulosic biomass. **Energy**, n. 47 p. 31–35, 2012.

PITTMAN, J. K.; DEAN, A. P.; OSUNDEKO, O. The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources. **Bioresource Technology**, n. 102, p. 17–25, 2011.

POTT, V. J.; CERVI, A. C. A família Lemnaceae Gray no Pantanal (Mato Grosso e Mato Grosso do Sul), Brasil. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 22, n. 2, p. 153–174, 1999.

RAGSDALE, S. W.; PIERCE, E. Acetogenesis and the Wood–Ljungdahl pathway of CO₂ fixation. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics**, v. 1784, n. 12, p. 1873–1898, 2008.

REID, M. S.; BIELESKI, R. L. Response of *Spirodela oligorrhiza* to phosphorus deficiency. **Plant physiology**, v. 46, n. 4, p. 609–613, 1970.

SKILLICORN, P.; SPIRA, W.; JOURNEY, W. **Duckweed aquaculture: a new aquatic farming system for developing countries**. Banco Mundial, 1993.

SODA, S. et al. Duckweed biomass as a renewable biorefinery feedstock: Ethanol and succinate production from *Wolffia globosa*. **Biomass and Bioenergy**, n.81, p. 364–368, 2015.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource technology**, v. 83, n. 1, p. 1–11, 2002.

TAHERZADEH, M.; KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. **Int. J. Mol. Sci.**, n. 9, p. 1621–1651, 2008.

TOPAL, E. I. A.; TOPAL, M. Bioenergy From the Aquatic Plant Duckweed. **PROCEEDINGS BOOK**, p. 46.

VAVILIN, V. A. et al. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. **Waste Management**, n. 28, p. 939–951, 2008.

VERMA, R.; Suthar, S. Utility of duckweeds as source of biomass energy: a review. **Bioenerg. Res.** n. 8, p. 1589–1597, 2015.

VIEIRA, B. Remoção de nutrientes de efluentes líquidos através de lagoas de lemnas com chicanas. 58 f. **TCC (Graduação)** - Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

WU, X. F. et al. Ecological accounting for an integrated “pig–biogas–fish” system based on emergetic indicators. **Ecological Indicators**, v. 47, p. 189–197, 2014.

XU, J. et al. Production of high-starch duckweed and its conversion to bioethanol. **Biosystems Engineering**, n. 110, p. 67–72, 2011.

XU, J.; DESHUSSES, M. A. Fermentation of swine wastewater-derived duckweed for biohydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 40, p. 7028 – 7036, 2015.

XU, Yaliang et al. Species distribution, genetic diversity and barcoding in the duckweed family (Lemnaceae). **Hydrobiologia**, n. 743, p. 75–87, 2015.

YANG, L. et al. Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 40, p. 1133–1152, 2014.

YIN, Y. The influence of light intensity and photoperiod on duckweed biomass and starch accumulation for bioethanol production. **Bioresource Technology**, n. 187, p. 84–90, 2015.

ZHAO, X. et al. Enzymatic saccharification of duckweed (*Lemna minor*) biomass without thermophysical pretreatment. **Biomass and Bioenergy**, n. 47, p. 354 – 361, 2013.

ZHAO, Y. et al. Potential of duckweed in the conversion of wastewater nutrients to valuable biomass: A pilot-scale comparison with water hyacinth. **Bioresource Technology**, n. 163, p. 82–91, 2014.

APÊNDICE 1

Figura 10 - Produção de biogás da biomassa residual de lemna no reator fermentativo

